

Semestre S1, module 4, Chimie Générale I
Contrôle final (Durée 1h30')

I – Soit X un élément qui appartient au groupe IIA et à la deuxième période.

- 1) Donner sa structure électronique et son numéro atomique. (1 point)
 - 2) Donner l'ion hydrogénéoïde de X. (1 point)
 - 3) Donner en fonction de R_H , l'expression de la constante de Rhydberg relative à cet ion hydrogénéoïde et calculer sa valeur (1 point)
 - 4) Calculer la longueur d'onde de la radiation capable d'ioniser cet ion hydrogénéoïde. (1 point)
 - 5) Calculer l'énergie correspondante à cette transition. (1 point)
- Données : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ ; $R_H = 1,09678 \cdot 10^7$ m⁻¹

II – 1) Que signifie chacun des nombres quantiques n, l, m ? (0,75 point)

- 2) Pourquoi pour l'orbitale atomique s, nous ne définissons que la densité radiale ? (1 point)
- 3) A quelle orbitale correspond chacune des fonctions suivantes : $\Psi_{3,0,0}$; $\Psi_{4,2,0}$; $\Psi_{5,3,2}$. (0,75 point)

III – Soient les éléments suivants : Sc (Z=21) ; Cr (Z=24) ; Fe (Z=26).

- 1) Donner leur structure électronique à l'état fondamental selon la règle de remplissage et selon la disposition spatiale. Souligner la couche de valence. (3 points)
- 2) Quelle est le nom de cette famille. (1 point)
- 3) Donner la structure électronique de l'élément X_1 qui appartient à la même période de ces éléments et au groupe VIIA. Donner le nom de famille de ce groupe. (1,5 point)
- 4) Donner la structure électronique de l'élément X_2 qui appartient à la même famille que X_1 et à la deuxième période. (1 point)
- 5) Classer par ordre croissant les rayons des éléments. Justifier votre réponse.
 - 5a- X_1 et X_2 (0,5 point)
 - 5b- X_1 et Sc (0,5 point)
 - 5c- X_1^{-1} et Kr (Z=36) (0,5 point)
- 6) Calculer la charge nucléaire effective Z^* de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du fer. Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation du fer, les électrons 4s partent avant 3d. (2,5 points)
- 7) Calculer la charge nucléaire effective de l'électron 4s de Fe⁺ et en déduire les énergies de 1^{ère} et 2^{ème} ionisation du fer. Expliquer la différence entre ces deux valeurs. (2 points)

Rappel des règles de Slater :

Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i ($\sigma_{j \rightarrow i}$) sont :

- Quand $i = j$: $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$ (sauf si $i = j = 1s$, $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,30$)
 Quand $i > j$: $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ (sauf si i est sur s ou sur p et $\Delta n = 1$, alors $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$)
 Quand $i < j$: $\sigma_{j \rightarrow i} = 0$

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale:

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
 (1s) ; (2s2p) ; (3s3p) ; (3d) ; (4s4p) ; (4d) ; (4f) ; (5s5p) ; (5d) ; (5f) ; (6s6p) ; ...

n	1	2	3	4	5	6
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

I- 1) X un élément qui appartient au groupe IIA et à la deuxième période, sa couche de valence sera de type ns^2 avec $n = 2$, donc $2s^2$.

Structure électronique de X : $1s^2 2s^2$. Son numéro atomique $Z = 4$

2) X^{3+} est l'ion hydrogénoïde de X.

3) Constante de Rydberg relative à X^{3+} est : $K = Z^2 \cdot R_H = 4^2 \cdot 1,09678 \cdot 10^7 = 17,54848 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

4) Longueur d'onde de la radiation capable d'ioniser X^{3+} est :

$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow \infty}} = K \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \Rightarrow \lambda_{n \rightarrow \infty} = \frac{1}{K} = \frac{1}{17,54848 \cdot 10^7} = 0,05698 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 56,9 \text{ \AA}$$

$$5) \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{56,9 \cdot 10^{-10}} = 0,348 \cdot 10^{-16} = 348 \cdot 10^{-19} \text{ Joul}$$

II- 1) n : nombre quantique principal, il détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron. n ne peut prendre que des valeurs entières : $n(\text{entier}) \geq 1$.

l : nombre quantique secondaire ou azimutal, il détermine la forme générale de l'orbitale c'est-à-dire la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale) : $0 \leq l(\text{entier}) \leq n-1$

m : nombre quantique magnétique noté (m), ce nombre définit le nombre d'orbitales atomiques (nombre de cases quantiques). Il prend les valeurs de $-l$ à $+l$. $-l \leq m \leq +l$

2) pour l'orbitale atomique (s), on ne définit que la densité radiale, car l'orbitale (s) est sphérique. Elle ne dépend que du rayon r .

3) Orbitales atomiques associées aux fonctions d'onde suivantes :

$\Psi_{3,0,0}$: couche $n = 3$ et sous-couche s ($l = 0$) \Rightarrow OA $4s$

$\Psi_{4,2,0}$: couche $n = 4$ et sous-couche d ($l = 2$) \Rightarrow OA : $4d$

$\Psi_{5,3,2}$: couche $n = 5$ et sous-couche f ($l = 3$) \Rightarrow OA : $5f$

III- 1) Structure électronique à l'état fondamental des éléments Sc, Cr et Fe :

	Règles de remplissage	Disposition spatiale
Sc ($Z=21$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Cr ($Z=24$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Fe ($Z=26$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

2) La couche de valence de ces éléments est type $ns^2(n-1)d^x$, ces éléments appartiennent donc à la famille des métaux de transition.

3) L'élément X_1 appartient à la même période que Sc, Cr et Fe et au groupe VCA.

Sc, Cr et Fe appartiennent à la période $n = 4$. Les éléments du groupe VCA ont une couche de valence type ns^2np^5 , donc l'élément X_1 a une couche de valence $4s^24p^5$. Selon la règle de remplissage, la

structure électronique de X_1 est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 \Rightarrow Z = 35, \quad X = Br$
 X_1 appartient à la famille des halogènes.

4) X_2 appartient à la famille des halogènes et à la deuxième période, sa couche de valence est $2s^2 2p^5$.
 Selon la règle de remplissage, la structure électronique de X_2 est : $1s^2 2s^2 2p^5 \Rightarrow Z = 9, \quad X_2 = F$

5) 5a- X_1 et X_2 sont des halogènes, appartiennent au même groupe. Selon un groupe, quand Z augmente, du haut vers le bas, le nombre de couches augmente et par conséquent le rayon augmente.

$$Z(X_1) > Z(X_2) \Rightarrow r(X_1) > r(X_2)$$

5b- X_1 et Sc appartiennent à la même période $n = 4$; selon la période, quand Z augmente, de gauche à droite, le nombre de couches est constants, mais Z (ou Z^*), R_a augmente et par conséquent le rayon diminue. $Z(X_1) > Z(Sc) \Rightarrow r(X_1) < r(Sc)$.

5c- X_1^- ($Z = 35, 36 e^-$) et Kr ($Z = 36, 36 e^-$)

X_1^- et Kr ont la même structure électronique, on dit qu'ils sont isoelectroniques quand Z augmente, le rayon diminue. L'augmentation de Z entraîne l'augmentation de la charge au niveau du noyau et par conséquent une contraction. $Z(Kr) > Z(X_1^-) \Rightarrow r(Kr) < r(X_1^-)$

6) Fe ($Z=26$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	règle de remplissage
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	disposition spatiale
	$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^2)$	groupes de Slater

Pour un électron qui appartient à 4s : $Z_{4s}^* = Z - \sum \sigma_{\rightarrow 4s}$

$$\begin{aligned} Z_{4s}^*(Fe) &= Z - [1\sigma_{4s4p \rightarrow 4s4p} + 6\sigma_{3d \rightarrow 4s4p} + 8\sigma_{3s3p \rightarrow 4s4p} + 8\sigma_{2s2p \rightarrow 4s4p} + 2\sigma_{1s \rightarrow 4s4p}] \\ &= 26 - [1(0,35) + 6(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)] \\ &= 26 - (22,25) = 3,75 \Rightarrow Z^*(4s) = 3,75 \end{aligned}$$

Pour un électron qui appartient à 3d : $Z_{3d}^* = Z - \sum \sigma_{\rightarrow 3d}$

$$\begin{aligned} Z_{3d}^*(Fe) &= Z - [5\sigma_{3d \rightarrow 3d} + 8\sigma_{3s3p \rightarrow 3d} + 8\sigma_{2s2p \rightarrow 3d} + 2\sigma_{1s \rightarrow 3d}] \\ Z^*(3d) &= 26 - [5(0,35) + 8(1) + 8(1) + 2(1)] \\ &= 26 - (19,75) = 6,25 \Rightarrow Z^*(3d) = 6,25 \end{aligned}$$

Si l'électron appartient à 4s, la charge portée par le noyau est $Z^*(4s) = 3,75$.

Si l'électron appartient à 3d, la charge portée par le noyau est $Z^*(3d) = 6,25$

$$Z^*(4s) < Z^*(3d)$$

Les électrons 4s subissent un effet écran plus important que les électrons 3d, la force qui les retient est plus faible que celle sur l'orbitale 3d. C'est pourquoi, en cas d'ionisation, les électrons 4s partent les premiers.

1) Fe (Z=26, 26 électrons)

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^2)$$

Fe⁺ (Z=26, 25 électrons)

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^1)$$

$$\begin{aligned} Z^*_{4s}(Fe^+) &= Z - [6\sigma_{3d \rightarrow 4s4p} - 8\sigma_{3s3p \rightarrow 4s4p} + 8\sigma_{2s2p \rightarrow 4s4p} + 2\sigma_{1s \rightarrow 4s4p}] \\ &= 26 - 6(0,85) - 8(0,85) - 8(1) + 2(1)] \\ &= 26 - (21,9) = 4,1 \Rightarrow Z^*(4s) = 4,1 \end{aligned}$$

I₁ correspond à la réaction : Fe → Fe⁺ + e⁻ : énergie de 1^{ère} ionisation de Fe

I₂ correspond à la réaction : Fe⁺ → Fe²⁺ + e⁻ : énergie de 2^{ème} ionisation de Fe

$$I_1 = E(Fe^+) - E(Fe)$$

$$I_2 = E(Fe^{2+}) - E(Fe^+)$$

Fe (Z=26, 26 électrons)

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^2)$$

Fe⁺ (Z=26, 25 électrons)

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^1)$$

Fe²⁺ (Z=26, 24 électrons)

$$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^0)$$

$$E(Fe) = 2E_{1s}(Fe) + 8E_{2s2p}(Fe) + 8E_{3s3p}(Fe) + 6E_{3d}(Fe) + 2E_{4s4p}(Fe)$$

$$E(Fe^+) = 2E_{1s}(Fe^+) + 8E_{2s2p}(Fe^+) + 8E_{3s3p}(Fe^+) + 6E_{3d}(Fe^+) + 1E_{4s4p}(Fe^+)$$

$$E(Fe^{2+}) = 2E_{1s}(Fe^{2+}) + 8E_{2s2p}(Fe^{2+}) + 8E_{3s3p}(Fe^{2+}) + 6E_{3d}(Fe^{2+})$$

$$I_1 = E_{4s4p}(Fe^+) - 2E_{4s4p}(Fe) \quad \text{et} \quad I_2 = E_{4s4p}(Fe^+)$$

$$E_{4s4p}(Fe) = \frac{Z_{4s4p}^2(Fe)}{n^*2} (-13,6) = \frac{(3,75)^2}{3,7^2} (-13,6) = -13,976 \text{ eV}$$

$$E_{4s4p}(Fe^+) = \frac{Z_{4s4p}^2(Fe^+)}{n^*2} (-13,6) = \frac{(4,1)^2}{3,7^2} (-13,6) = -16,70 \text{ eV}$$

$$I_1 = -16,70 - 2(-13,97) = 11,24 \text{ eV} \quad \text{et} \quad I_2 = 16,70 \text{ eV}$$

I₂ > I₁, le départ d'un 2ème électron diminue de plus en plus l'effet d'écran sur ceux qui restent. Ces derniers sont alors plus attirés par le noyau. Pour arracher donc un 2ème électron, il faut fournir plus d'énergie, d'où la forte valeur de I₂.